



(19)

(11) Publication number: **10011799 A**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **08158147**(51) Intl. Cl.: **G11B 7/24 B41M 5/26 C09B 47/04 C23C**
14/06(22) Application date: **19.06.96**

(30) Priority:

(71) Applicant: **mitsui petrochem ind ltd**(43) Date of application
publication: **16.01.98**(72) Inventor: **YANAGIMACHI MASATOSHI**
SASAGAWA TOMOYOSHI
HIROSE SUMIO(84) Designated contracting
states:

(74) Representative:

BEST AVAILABLE COPY

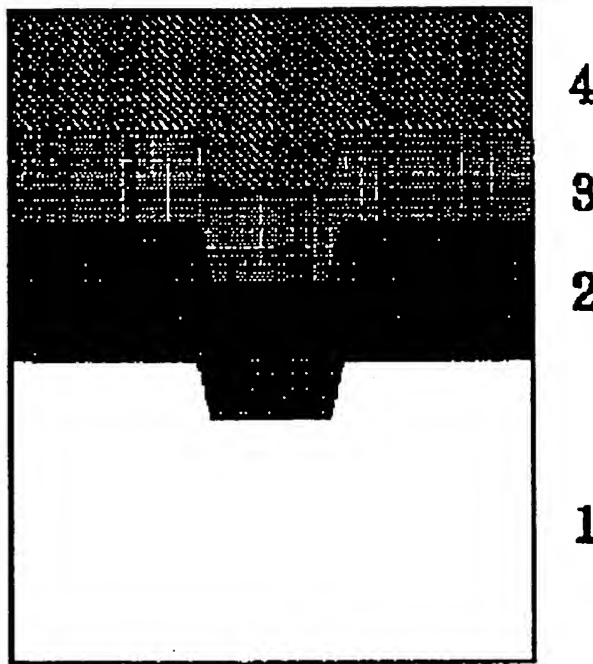
(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an optical recording medium having excellent durability and good recording and reproducing characteristics by specifying the average grain size in a silver reflection layer.

SOLUTION: The optical recording medium has a four-layer structure which consists of a substrate 1, a recording layer 2 on the substrate, a light-reflecting layer 3 adhered to the recording layer, and further a protective layer 4 covering the lightreflecting layer 3. The light-reflecting layer 3 essentially consists of silver and has 200 to 600 \AA ; average grain size. This optical recording medium represents both of an optical reproducingonly medium for reproducing-only use in which information is preliminarily recorded, and an optical recording medium in which information can be recorded and reproduced.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-11799

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 3 8	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 3 8 E
B 4 1 M 5/26			C 0 9 B 47/04	
C 0 9 B 47/04			C 2 3 C 14/06	N
C 2 3 C 14/06			B 4 1 M 5/26	Y

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-158147

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月19日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区阪が関三丁目2番5号

(72) 発明者 柳町 昌俊

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 恒川 知由

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 広瀬 純夫

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

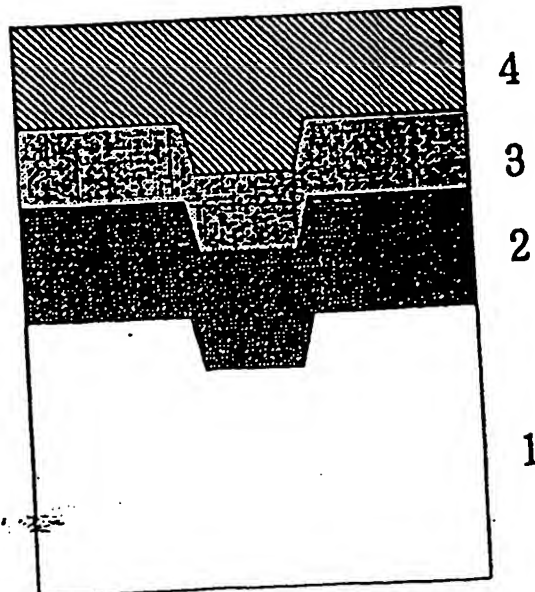
東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【解決手段】 基板1上に少なくとも記録層2及び光反射層3が形成されている光記録媒体において、該光反射層が銀を主成分とし、かつその平均結晶粒径が200～600Åであることを特徴とする光記録媒体。

【効果】 本発明によれば、耐久性の優れた良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提供することが可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも記録層及び光反射層が形成されている光記録媒体において、該光反射層が銀を主成分とし、かつその平均結晶粒径が200～600Åであることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 記録層がフクロシアニン色素よりなる請求項1記載の光記録媒体。

【請求項3】 基板上に記録層、光反射層及び保護層の順に設けられた請求項1または2記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光記録媒体、特に光反射層を有する光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、基板上に光反射層を有する光記録媒体としてコンパクトディスク（以下、CDと略す）規格に対応した追記または記録可能なCD（CD-R）が提案されている【例えば、日経エレクトロニクス No.465, P.107, 1989年1月23日号】。この光記録媒体は図1に示すように、基板1上に記録層2、光反射層3、保護層4をこの順に形成されるものである。この光記録媒体の記録層に半導体レーザー等のレーザー光を高パワーで照射する。そこで記録層が物理的あるいは化学的变化を起こし、ピットの形で情報を記録する。形成されたピットに低パワーのレーザー光を照射し、反射光を検出することによりピットの情報を再生することができる。

【0003】 一方、現在、音楽レコードに代わって利用されてきているコンパクトディスクやレーザーディスク等の再生専用光記録媒体は基板表面上に予め音楽情報がピットの形で記録されており、その基板上にA1やAu等の光反射層とそれを保護する保護層を形成した構造になっている。これは、基板表面のピット部分の代わりに記録層を設けている以外は追記または記録可能なCDと基本的に構造は同じである。記録された後のCD-Rは、再生専用のCDと同様に通常のCDプレーヤーで再生可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 現在、市販されているCD-Rは、通常、透明な基板上に有機色素からなる記録層、金属からなる光反射層、紫外線硬化樹脂からなる保護層をこの順に積層することにより作製される。光反射層としては、レーザー光の波長で吸収のある記録層が存在するために、通常、光反射層として高反射率のAuが用いられている。しかしながら、金は高価であるためコスト面で問題がある。一方、全に比べて安価で、且つ、全並の高反射率を有する銀や銅などの金属及びそれらを主成分とする合金を光反射層に用いた場合、光反射層の腐食による反射率低下やエラーの発生などによる特性の劣化が起こるために耐久性の優れたCD-Rの作製が困難であった。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記問題点を解決し、高耐久性を有する全を光反射層として使用したCD-Rと同等の耐久性を保持し、より安価な金属、特に銀を主成分とした光反射層を使用することにより、安価なCD-Rを提供することを目的とする。

【0006】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を提案するに至ったのである。即ち、この問題は以下の発明によって解決される。

(1) 基板上に少なくとも記録層及び光反射層が形成されている光記録媒体において、金属反射層が銀を主成分とし、平均結晶粒径が200～600Åであることを特徴とする光記録媒体、(2) 記録層がフクロシアニン色素よりなる(1)記載の光記録媒体、(3) 基板上に記録層、光反射層及び保護層の順に設けられた(1)または(2)記載の光記録媒体である。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明の具体的な構成について以下に説明する。本発明の光記録媒体は基板上に光反射層を有する。光記録媒体とは予め情報を記録されている再生専用の光再生専用媒体及び情報を記録して再生することのできる光記録媒体の両方を示すものである。但し、ここでは過剰として後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体、特に基板上に記録層、光反射層及び保護層をこの順で形成した光記録媒体に関して説明する。この光記録媒体は図1に示すような4層構造を有している。即ち、基板1上に記録層2が形成されており、その上に密着して光反射層3が設けられており、さらにその上に保護層4が光反射層3を覆っている。

【0008】 本発明の基板の材質としては、基本的には記録光及び再生光の波長で透明であればよい。例えば、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料やガラス等の無機材料が利用される。これらの基板材料は射出成形法等により円盤状に基板に成形される。必要に応じて、基板表面に溝を形成することもある。

【0009】 本発明における記録層としては、色素を含有することが好ましく、より好ましくは色素がフクロシアニン色素であり、特に置換基を有し、中心に金属原子をもつ有機溶媒に可溶性なフクロシアニン色素を用いるものである。この置換基としては、水素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、置換基として無置換のアルキル基、アリール基、不飽和アルキル基、不飽和アリール基、シリル基、アミノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミド基、アール基、アールチオ基、不飽和アルキルチオ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、シリル基、アミノ基等が挙げられる。

【0010】 前記置換基のより具体的な例としては、アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル

基、*n*-フチル基、イソフチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、イソアミル基、2-メチルフチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、2-エチルブチル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルペンチル基、*n*-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、5-メチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等の一級アルキル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、1-エチルプロピル基、1-メチルブチル基、1、2-ジメチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルブチル基、1、3-ジメチルブチル基、1、2-ジメチルブチル基、1-エチル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルブチル基、1-イソプロピル-2-メチルプロピル基、1-エチル-2-メチルブチル基、1-プロピル-2-メチルプロピル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、1-イソプロピルペンチル基、1-イソプロピル-2-メチルブチル基、1-イソプロピル-3-メチルブチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-イソブチル-3-メチルブチル基等の二級アルキル基、tert-ブチル基、tert-ヘキシル基、tert-アミノ基、tert-オクチル基等の三級アルキル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、4-エチルシクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、4-(2-エチルヘキシル)シクロヘキシル基、ボルニル基、イソボルニル基、アダマンタン基等のシクロアルキル基等が、アリール基としては、フェニル基、エチルフェニル基、ブチルフェニル基、ノニルフェニル基、ナフチル基、ブチルナフチル基、ノニルナフチル基等が、また、不飽和アルキル基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキセン基、オクテン基、ドデセン基、シクロヘキセン基、ブチルヘキセン基等が挙げられる。

[0011] また、これらのアルキル基、アリール基、不飽和アルキル基はヒドロキシル基やハロゲン基等で置換されてもよく、また、酸素、硫黄、窒素等の原子を介して前記アルキル基、アリール基で置換されても良い。酸素を介して置換されているアルキル基やアリール基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、メトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基、メトキシオクチル基、メトキシノニル基、メトキシデシル基、メトキシドデシル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、オクチロキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、メトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基等が、硫黄を介して置換されているアルキル基やアリール基として

はメチルチオエチル基、エチルチオエチル基、エチルチオプロピル基、フェニルチオエチル基、メチルチオフェニル基、ブチルチオフェニル基等が、窒素を介して置換されているアルキル基やアリール基としてはジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジエチルアミノプロピル基、ジメチルアミノフェニル基、ジブチルアミノフェニル基等が挙げられる。一方、フタロシアニン色素の中心金属としては、2価の金属が好ましく、具体的には、Ca、Mg、Zn、Cu、Ni、Pd、Fe、Pb、Co、Pt、Cd、Ru等が挙げられる。また、バナジル基(VO)等の金属酸化物であってもよい。

[0012] また、上記フタロシアニン色素は必要に応じて、2種類以上のフタロシアニン色素を混合して用いてもよく、光吸収剤や燃焼促進剤、消光剤、紫外線吸収剤、接着剤、樹脂バインダー等の添加剤を混合あるいは置換基として導入してもよい。

[0013] ここにいう光吸収剤は、記録光の波長に吸収があり、フタロシアニン色素様の感度を高めるためのものであり、有機色素が望ましい。例えば、ナフトロシアニン系色素、ボルフィリン系色素、アゾ系色素、ペンタメチンシアニン系色素、スクアリウム系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、インドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などがよく用いられているが、中でもナフトロシアニン系色素は、吸収波長領域の面から特に望ましい。これらの色素は、さらに複数混合して用いることも可能である。

[0014] 燃焼促進剤の例としては、金属系アンチノッキング剤である四エチル鉛、四メチル鉛などの鉛系化合物やシマントレン(Mn(C₅H₅)(CO)₃)などのMn系化合物、また、メタロセン化合物である鉄ビスシクロペンタジエニル錯体(フェロセン)をはじめ、Ti、V、Mn、Cr、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Zr、Lu、Ta、W、Os、Ir、Sc、Yなどのビスシクロペンタジエニル金属錯体を挙げられる。中でもフェロセン、ルテノセン、オスモセン、ニッケロセン、チタノセン及びそれらの誘導体は良好な燃焼促進効果がある。鉄系金属化合物としては、メタロセンの他にギ酸鉄、シュウ酸鉄、ラウリル酸鉄、ナフテン酸鉄、スルホン酸鉄、フェノール酸鉄などの有機酸鉄化合物、アセチルアミン錯体、フェナントロリン錯体、ビスピリジン錯体、エチレンジアミン錯体、エチレンジアミン四酢酸錯体、ジエチレントリアミン錯体、ジエチレングリコールジメチルエーテル錯体、ジホスフィン錯体、ジメチルグリオキシマート錯体などのキレート錯体、カルボニル錯体、シアノ錯体、アンミン錯体などの錯体、塩化第一、第二鉄、臭化第一、

【0023】また、反射率を高めるためや密着性をよくするために記録層と反射層の間に反射増幅層や接層層などの中間層を設けることもできる。中間層に用いられる材料としては再生光の波長で屈折率が大きいものが望ましい。例えば、無機材料としては、 Si_3N_4 、 AlN 、 ZnS 、 ZnSe と SiO_2 の混合物、 SiO_2 、 TiO_2 、 CeO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 、 ZnSe 、 Sb_2S_3 などがあり、これらの材料を単独であるいは複数混合して用いてもよい。一方、有機材料としては、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ポルフィリン系色素、アザ色素、ニススアリウム系色素、カルバジン系色素、チオカルバジン系色素、アズレニウム系色素、ニトロキノン系色素、ニトロキノン系色素、インドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素などの色素やポリスチレン、ポリ酢酸ビ

ニル、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、ポリパラヒドロキシスチレンなどの高分子化合物が挙げられる。

【0024】さらに、反射層の上に保護層を形成させることもできる。保護層の材料としては反射層を外力から保護するものであれば特に限定しない。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができる。UV硬化性樹脂が好ましい。一方、無機物質としては、 SiO_2 、 SiN_4 、 MgF_2 、 SnO_2 等が挙げられる。なお、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などは適当な溶剤に溶解して塗布液を塗布し、乾燥することによって形成することができる。UV硬化性樹脂は、そのまましくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後にこの塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独であるいは混合して用いても良いし、1層だけでなく多層膜にして用いてもいっように差し支えない。

【0025】保護層の形成の方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法などの塗布法やスパッタ法や化学蒸着法等の方法が用いられるが、このなかでもスピンコート法が好ましい。保護層の膜厚としては、1~15 μm 程度である。

【0026】

【作用】本発明によれば、銀反射層の結晶粒径を200~600Åの範囲内に制御することにより、耐久性の優れた、しかも記録・再生特性の良好な光記録媒体を提供することが実現される。

【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】下記式(1) (化1)に示されるフクロシアニン色素0.25gをエチルシクロヘキサに3%オキシシレンを添加した塗布溶媒10mlに溶解し、色素溶液を調製した。基板は、ポリカーボネート樹脂製で連続した案内溝を有する直径120mm ϕ 、厚さ1.2mmの円盤状のものを用いた。この基板上に色素溶液を回転数1500rpmでスピンコートし、70℃2時間乾燥して、記録層100nmを形成した。

【0028】この記録層の上にバルザース社製スパッタ装置を用いてDCマグネトロンスパッタリング法により厚さ1000Åの銀反射層を形成した。このときのスパッタ条件は、スパッタ電力5kW、スパッタガス圧5m

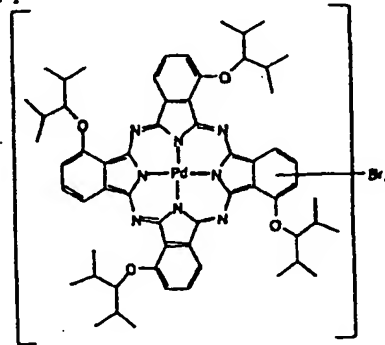
Torrに設定した。このときの銀反射層の結晶状態を透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察したところ、結晶粒径が200~600Åの範囲内に分布しており、平均結晶粒径は、510Åであった。

【0029】さらに反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17(大日本インキ化学工業製)をスピンコートした後、紫外線照射して厚さ6 μm の保護層を形成した。こうして作製したサンプルを市販のCDライター(フィリップス社製CDD521)を用いて、EFM信号を記録した。記録後、パルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製CDデコーダー(DR-3553)を用いて、エラー率を測定した。

【0030】このサンプルをプログラム恒温恒湿器(ETAC製HIFLEX-FX2200)を用いて、80℃85%RH耐湿熱性試験を行い、500、1000、2000時間経過後のエラー率(BLER)を測定した。

【0031】

(化1)



【0032】(比較例1)実施例1において、スパッタ電力を0.5kWに変えること以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が700~1000Åの範囲内に分布し、平均結晶粒径は、920Åであった。この媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラー率を測定した。また、実施例1と同様にして80℃85%RH耐湿熱性試験を行った。

【0033】(実施例2)実施例1において、3.1m%のインジウムを不純物として含有する銀を用いること以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が100~500Åの範囲内に分布し、平均結晶粒径は、390Åであった。この媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラー率を測定した。また、実施例1と同様にして80℃85%RH耐湿熱性試験を行った。

【0034】(比較例2)実施例1において、スパッタ電力を1kW、銀反射層の膜厚を2000Åにすること

以外は同様にして光記録媒体を作製した。このときの銀反射層をTEMにより観察したところ、結晶粒径が1200～1600Åの範囲内に分布し、平均結晶粒径は、1460Åであった。この媒体を実施例1と同様にして市販のCDライターを用いてEFM信号を記録し、エラ

一率を測定した。また、実施例1と同様にして80℃85%RH耐湿熱性試験を行った。これらの結果を表1にまとめた。

【0035】

【表1】

	平均結晶粒径	80℃85%RH 耐湿熱性試験 BLER(c/s)			
		0hr	500hrs	1000hrs	2000hrs
実施例1	510Å	<5	<5	<5	<5
比較例1	920Å	<5	480	1370	7450
実施例2	390Å	<5	<5	<5	<5
比較例2	1460Å	<5	990	4530	7450

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、銀反射層の平均結晶粒径を200～600Åの範囲内にすることにより、耐久性の優れた良好な記録再生特性を有する光記録媒体を提供することが可能となる。

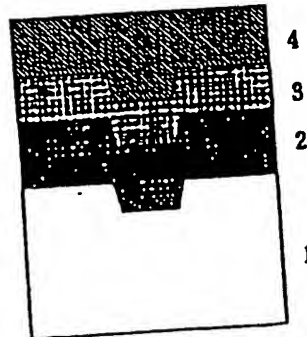
【図面の簡単な説明】

【図1】光記録媒体の層構成を示す断面図

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 光反射層
- 4 保護層

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.